

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Publication Number: No. 2001-209073 (P2001-209073A)

(43) Date of Publication: August 3, H13 (2001)

(2001.8.3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	Identification number	FI	Theme Code (reference)
G02F 1/137		G02F 1/137	2H088

Request for Examination: Not made

Number of Claims: 12 OL (9 pages in total)

(21) Application Number.: No. 2000-19453(P2000-19453)

(22) Application Date: January 28, H12(2000.1.28)

(71) Applicant: 000001007

Canon Inc.

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo

(72) Inventor Naoki Kato

c/o Canon Inc.

30-2, Shimomaruko 3-chome, Ohta-ku, Tokyo

(74) Agent: 100096828

Patent Attorney, Keisuke Watanabe (and another)

F term (reference): 2H088, EA02, GA 02, GA13, HA08, HA14, JA06, JA07, JA10,  
JA11, KA02, MA07, MA20

(54) [Title of the Invention] LIQUID CRYSTAL DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57) [Abstract]

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-cost color display liquid crystal device without using a color filter.

SOLUTION: A black matrix 4 also serving as a partition wall is formed on a substrate 1 where an electrode 2 is formed. The openings of the black matrix 4 are used as cells and each cell is applied with ink containing a dichroic dye by an ink-jet method. Further, a host liquid crystal is applied to each cell and mixed with the dichroic dye. A counter substrate 6 having an electrode 8 formed is attached to the substrate 1. The cells filled with a liquid crystal composition are used as color pixels to display an image by a guest-host mode.

[Claims]

[Claim 1]

A liquid crystal device at least provided with a pair of substrates, a liquid crystal composition which is sandwiched between the substrates, and an electrode for driving the liquid crystal composition, characterized in that the liquid crystal composition is stored in cells divided independently of each other by a partition wall so as to form each color pixel; the liquid crystal composition of each the color pixel is formed of a mixture of a dichroic dye which has one color selected from a combination of a plurality of colors and a host liquid crystal; and light modulation is performed by a guest-host mode.

[Claim 2]

The liquid crystal device according to claim 1, wherein the host liquid crystal has a nematic phase, and in the nematic phase, an orientation direction of liquid crystal molecules is changed by application of voltage to perform light modulation.

[Claim 3]

The liquid crystal device according to claim 2, wherein the host liquid crystal has homogeneous orientation when voltage is not applied, and the dichroic dye is a p-type.

[Claim 4]

The liquid crystal device according to claim 2, wherein the host liquid crystal has homeotropic orientation when voltage is not applied, and the dichroic dye is an n-type.

[Claim 5]

The liquid crystal device according to claim 1, wherein the liquid crystal composition performs light modulation by a phase transition type liquid crystal mode.

[Claim 6]

The liquid crystal device according to any of claims 1 to 5, wherein the partition wall is black.

[Claim 7]

The liquid crystal device according to claim 6, wherein the partition wall is formed of a black resin.

[Claim 8]

The liquid crystal device according to any of claims 1 to 7, wherein the height of the partition wall is from 0.3 to 20  $\mu\text{m}$ .

[Claim 9]

The liquid crystal device according to any of claims 1 to 8, in which an active matrix driving mode is employed in each pixel provided with an active device.

[Claim 10]

A method for producing the liquid crystal device according to any of claims 1 to 9, characterized by forming the partition wall over one substrate; applying a dichroic dye which has a predetermined color and a host liquid crystal to each pixel region surrounded by the partition wall under reduced pressure; and after attaching the other substrate, returning to a normal pressure state.

[Claim 11]

The method for producing the liquid crystal device according to claim 10, wherein after attaching the other substrate, heat treatment is performed.

[Claim 12]

The method for producing the liquid crystal device according to claim 10 or claim 11, wherein a method for applying the dichroic dye is performed by an ink-jet method.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

The present invention relates to a color display liquid crystal device which is used for color televisions, personal computers, pachinko amusement machines, and the like, and a method for producing the same.

[0002]

[Prior Art]

Until now, a method by which transmitted light or reflected light is colored

using color filters having coloring portions of R (red), G (green), and B (blue) each corresponding to a pixel have been utilized to obtain a color liquid crystal device. In addition, as a method other than this, a so-called field sequential mode in which a plurality of backlights each having different emission wavelength is installed behind a liquid crystal device to switch a liquid crystal in synchronization with switching of the backlights, or the like, has been used.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

In a conventional liquid crystal device using color filters, technique to produce minute color filters with high accuracy is demanded to arrange a coloring portion in each pixel. For a method for producing a color filter, a pigment dispersion method is used in general. However, in this method, photoresists for at least three colors are used; and a step of uniformly applying each photoresist to a substrate and processing by a photolithography method is required to be repeated three times. Accordingly, production cost of the color filter has been highly increased, which has been an obstacle to reduces cost of the liquid crystal.

[0004]

Further, in a method using a so-called guest-host mode in which a dichroic dye is added to a liquid crystal, there has not been a way of arranging pixels each having different color in a plane, and a way of using three liquid crystal cells being overlapped with each other by subtractive mixture has been used. Therefore, although expensive color filters are not used, there are problems that production cost is increased and a viewing angle become very small due to generation of parallax caused because the cells are used while being overlapped with each other.

[0005]

Furthermore, in the method using the field sequential mode, there is a problem that cost is increased because a backlight which switches light emission color at very high speed and a liquid crystal which has high-speed response are required to be used, and further, a circuit for driving the backlight and the liquid crystal in synchronization with each other is required.

[0006]

An object of the present invention is to solve the above problems and to provide a favorable color liquid crystal device at low cost without requiring a complicated production process.

[0007]

[Means for solving the problems]

A liquid crystal device of the present invention is a liquid crystal device at least provided with a pair of substrates, a liquid crystal composition which is sandwiched between the substrates, and an electrode for driving the liquid crystal composition, which is characterized in that the liquid crystal composition is stored in cells divided independently of each other by a partition wall so as to form each color pixel; the liquid composition of each the color pixel is formed of a mixture of a dichroic dye which has one color selected from a combination of a plurality of colors and a host liquid crystal; and light modulation is performed by a guest-host mode.

[0008]

The present invention includes a preferable mode in which the host liquid crystal has a nematic phase, and in the nematic phase, an orientation direction of liquid crystal molecules is changed by application of voltage to perform light modulation or in which the liquid crystal composition performs light modulation with a phase transition type liquid crystal mode. The former includes a preferable mode in which the host liquid crystal has homogeneous orientation when voltage is not applied and the dichroic dye is a p-type, or the host liquid crystal has homeotropic orientation when voltage is not applied and the dichroic dye is an n-type.

[0009]

Furthermore, in the present invention, a preferable mode is included in which the partition wall is black, specifically, formed of a black resin; the height of the partition wall is from 0.3 to 20  $\mu\text{m}$ ; and each pixel has an active matrix driving mode which includes an active device.

[0010]

Moreover, the present invention is to provide a method for producing a liquid crystal device of the invention, which is characterized by forming a partition wall over one substrate; applying a dichroic dye which has a predetermined color and a host liquid crystal to each pixel region surrounded by the partition wall under reduced pressure; and after attaching the other substrate, returning to a normal pressure state.

[0011]

The present invention includes preferable modes in which after attaching the other substrate, heat treatment is performed, and a method for applying the dichroic dye is performed by an ink-jet method.

[0012]

[Mode for Carrying Out the Invention]

FIG. 1 schematically shows a cross section of an embodiment of a liquid crystal device of the present invention. In the figure, reference numerals 1 and 6

denote substrates; 2, a common electrode; 3 and 9, orientation films; 4, a black matrix which also serves as a partition wall; 5, a liquid crystal composition; 7, an active device; and 8, a pixel electrode. This embodiment illustrates an example of a device in which the active device 7 is disposed for each pixel and the liquid crystal composition 5 in each pixel is driven by an active matrix mode.

[0013]

In the liquid crystal device of the present invention, the substrates 1 and 6 are disposed to face each other and the liquid crystal composition 5 is sandwiched therebetween. The liquid crystal composition 5 of each pixel is stored in a cell divided independently of each other by the partition wall 4, which constitutes each color pixel.

[0014]

The liquid crystal composition used in the present invention is a guest-host mode liquid crystal composition in which a dichroic dye is dissolved in a host liquid crystal having a phase such as nematic, cholesteric or chiral nematic; smectic or chiral smectic; or the like, in which the dichroic dye is selected so that any one of a combination of at least two colors is provided in accordance with a predetermined colored pattern for each pixel.

[0015]

A plurality of modes and uses of the liquid crystal device of the present invention can be considered depending on the liquid crystal composition which is to be used. The following structures are given as examples; however, the present invention is not limited to these.

(1) A liquid crystal device in which a dichroic dye which has a color of R, G, or B is mixed into each pixel.

(2) A liquid crystal device in which a dichroic dye which has a color of yellow (Y), cyan (C), or magenta (M) is mixed into each pixel.

(3) A reflective type liquid crystal device in which a dichroic dye which has a color of Y, C, or M is mixed into each pixel and a reflective layer is provided behind the device or in the device.

(4) A liquid crystal device in which a dichroic dye which has a color of R, G, or B and a dichroic dye which is different from the aforementioned dichroic dye in absorption anisotropy and has black color are mixed into each pixel at the same time.

(5) A reflective type liquid crystal device in which a dichroic dye which provides a color of Y, C, or M and a dichroic dye which is different from the aforementioned dichroic dye in absorption anisotropy and provides black color are mixed into each pixel at the same time, and a reflective layer is provided behind the device or in the device.

[0016]

As described above, various kinds of modes can be used as the host liquid crystal used in the present invention. A mode which uses a liquid crystal having a normal nematic phase is disclosed in G. H. Heilmeyer and L.A. Zanoni : Appl. Phys. Lett., 13 (1968) 1622-, and the like. In addition, a so-called white Taylor mode which uses a chiral nematic liquid crystal and displays an image by utilizing phase transition, is disclosed in D.L.White and G. N. Taylor: J. Appl. Phys., 45 (1974) 4718-, and the like. Furthermore, a liquid crystal mode having a smectic phase is disclosed in S. Lu et.al.; 1982 in SID Int'l Symp. Digest of Tech. Papers, 238-, and the like. A mode using a chiral smectic phase is disclosed in F. Nakano. et.al.; 9th Int'l Liq. Cryst. Conf. Abstract, (1982) 338, J-2p., and the like. Note that a liquid crystal mode is not limited to these liquid crystal modes in the present invention.

[0017]

Here, a guest-host mode of the present invention is described.

[0018]

A liquid crystal material has a property to make other compound molecules having a proper molecular arrangement or a mode which are added to the liquid crystal take its own arrangement. This property is a base of the guest-host mode liquid crystal device. In this device, a host liquid crystal has orientation controlled by application of an electric field or a magnetic field, and the orientation drives, for example, guest molecules of pleochroic dye to arrange. The pleochroic dye is a dye in which absorption properties vary in accordance with a change in a direction of electric vector of light which is incident on its own molecular arrangement. An appropriate pleochroic dye is a molecule extended in a stick shape, and the molecule hardly absorbs light passing along its major axis; however, the molecule absorbs light having an electric vector in a direction along the major axis of the molecule to the maximum.

[0019]

Such a pleochroic dye molecule can be orientated in accordance with the orientation of the liquid crystal molecule in host liquid crystal, and has an advantage of being able to be used in a guest-host mode classified into two modes based on each of a nematic phase (Fredericks transition effect) and cholesteric-nematic phase transition.

[0020]

In a nematic phase mode, a host liquid crystal is orientated from the first by orientation processing of a surface inside the device containing a host liquid crystal. This orientation varies by applying an electric field between electrodes of a device. A guest dye molecule also changes an orientation direction with the change; a change

occurs in absorption of light passing along an axis of an electric field, whereby an electro-optic display which can perform switching can be obtained.

[0021]

In addition, in a cholesteric-nematic phase transition mode, a host liquid crystal has a positive dielectric anisotropy, and is an optically active compound in which a cholesteric meso-phase having a spiral arrangement (a focal conic state) with a long pitch in a short range or the one including the optically active compound. In the liquid crystal device of this mode, because the orientation is only in a short range in an off state where voltage is not applied, incident light is scattered. However, when an electric field is applied and the liquid crystal device is turned to be an on state, straight nematic arrangement which is parallel to the electric field can be obtained. The nematic arrangement produces optional guest dye molecular orientation which is parallel to the electric field, and gives a minimum absorption in that direction. As described, a display in which scattering hardly occurs in the on state, and which can switch between an on state and an off state can be obtained. The guest dye molecule enhances contrast between these two states.

[0022]

A phase transition type guest host display mode in which display is performed by utilizing coloring variation based on the cholesteric-nematic phase transition has characteristics of high contrast without using a polarizing plate, no viewing angle dependency, brightness of entire display, high-speed response, and the like, which is particularly promising as a reflective type liquid crystal display. In the phase transition type guest host display mode, liquid crystal molecules have a Grandjean texture in which the liquid crystal molecules sequentially twist around the orientation direction as the liquid crystal molecules proceed in a direction perpendicular to an electrode surface; thus, dichroic dye molecules absorb light which is biased to an optional direction and exhibit color strongly. On the other hand, both of dye molecules, and liquid crystal molecules have homeotropic alignment which are perpendicular to an electrode surface at the time of electric field application, transmit incident light almost completely, and provides a color of a reflective plate (or an opaque substrate).

[0023]

It is important that guest dye molecules have orientation as close as possible to an average orientation of host liquid crystal molecules to obtain the greatest contrast between the two states in the guest-host mode; however, it is only achieved up to limited degree due to a random heat change. A degree of difference from ideal



condition of the orientation is calculated by quantity to be known as order parameter S given by the following formula.

[0024]

$$S = (1/2) (3\cos^2\theta - 1)$$

Note that in the above formula,  $\cos^2\theta$  means an average interval, and  $\theta$  means an instant orientation angle of guest dye molecules to an average orientation of host liquid crystal molecules. The determination of the value of the order parameter S can be fully understood referring to papers such as the one by D.L.White which has been aforementioned.

[0025]

The order parameter S in the complete orientation is 1 (that is,  $\theta$  is 0). The pleochroic dye which is to be used in a guest-host mode liquid crystal device preferably has order parameter as close as possible to 1 and needs to have chemical, photochemical, and electrochemical stability as appropriate. It is necessary for pleochroic dye to be nonionic; the concentration of the pleochroic dye which is required to obtain a desired effect is considerably low in general; and enough solubility to a host liquid crystal is required. The concentration is selected so that absorbance in the range of 1.0 to 1.2 is provided in absorbing state of a normal device; however, the concentration depends on a thickness of a liquid crystal layer and absorption coefficient of the dye. The concentration of general pleochroic dye is less than or equal to 1wt% of the host liquid crystal.

[0026]

In the present invention, a dichroic dye is used as the pleochroic dye. As the dichroic dye, an azo-based or an anthraquinone-based dye is often used, and a tetrazine-based dye or the like having negative dichroism is used.

[0027]

A representative example of the azo-based dye used in a guest-host mode in general is described in proceedings of the 7<sup>th</sup> international liquid crystal conference (1981) 3U14, Ueno et. al., and "Liquid Crystal (application)", Baifukan, (1985) p35, Okano et al. In addition, a representative example of the anthraquinone-based dye is illustrated in G. Hepke et. al., Proc. 1<sup>st</sup> European Display Research Conf. (1981) 25-, and "Liquid Crystal" (application) Baifukan, (1985) p36, by Okano et al. These dichroic dyes are preferably used in the present invention; however, the present invention is not limited thereto.

[0028]

Subsequently, a method for producing a liquid crystal device of the present

invention is described by giving an example of a method for producing a liquid crystal device having a structure illustrated in FIG. 1. FIGS. 2 and 3 are process drawings of the production example. In the drawings, reference numeral 11 denotes an ink-jet head, 12; ink containing a dichroic dye, 13; a dichroic dye, 14; a host liquid crystal, and 15; a cell. The same symbols are used to denote the same members as FIG. 1. Each process is described as follows, and FIGS. (a) to (f) of FIGS. 2 and 3 are cross-sectional schematic view corresponding to the following processes (a) to (f), respectively.

[0029]

A process (a)

A necessary member is formed over a substrate 1. In this embodiment mode, a common electrode 2 and an orientation film 3 are formed. In the case where the substrate 1 is a transmissive liquid crystal device, a transparent material such as glass is used in general, or a plastic film or a plastic seat can be used. Depending on a liquid crystal mode, or in the case of forming a reflective type liquid crystal device, an opaque substrate such as ceramics, color glass, or color plastic can be used.

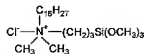
[0030]

As the common electrode 2, a transparent conductive material such as ITO is preferably used in general. In addition, as the orientation film 3, a polyimide film or a polyvinyl alcohol (PVA) film which has been subjected to rubbing treatment; a film formed by obliquely depositing an inorganic material; or in the case where vertical orientation is required, a film using an organosilane typified by DMOAP represented by the following structural formula, hexadecylamine, myristic acid complex, or the like is preferably used.

[0031]

[chemical formula 1]

DMOAP



[0032] A process (b)

A partition wall which divides each pixel without connecting the pixels to each other is formed. In this embodiment mode, an example of forming a black matrix 4 which also serves as a partition wall is illustrated. That is, the partition wall 4 of the present invention can also serve as a black matrix for blocking light in adjacent pixels by being formed of a black material. Materials for the black matrix are not specifically limited; for example, the black matrix can be formed using, for example, a stacked-layer structure of metal oxide and metal, a black resin, or the like. Preferably, the black

matrix can be formed of a black resin, and in this case, either of a photosensitive resin composition or a non-photosensitive resin composition can be preferably used. Specifically, in the case where a dichroic dye is applied to each pixel by an ink-jet method in a later step, it is preferable that a resin having a group such as a methyl group which is easily decomposed in a later step be used in a side chain of the resin so as to improve water-repellency of the black matrix. In addition, extra water repellent may be added to a formation material of the black matrix.

[0033]

As the black coloring agent contained in a black resin which is preferably used in the present invention, black pigment such as carbon black or black color organic pigment, or a black dye can be used.

[0034]

In the present invention, as a photosensitive resin component of a black photosensitive resin composition, a UV resist, a DEEP-UV resist, a UV curable resin, or the like can be selected to be used as appropriate.

[0035]

As the UV resist, a negative resist such as cis-polyisoprene-aromatic bisazide resist and phenol resin-aromatic azido compound resist, or a positive resist such as novolac resin-diazo naphthoquinone resist can be given.

[0036]

As for the DEEP-UV resist, as a positive resist, a radiolysis type polymer resist such as polymethylmethacrylate; polystyrene sulfone; polyhexafluoro butyl methacrylate; polymethyl isopropenyl ketone; and bromide poly(1-trimethylsilyl) propen, a dissolution suppressant positive resist such as cholic acid o- nitro benzil esters, and the like can be given. And as a negative resist, polyvinyl phenol 3, 3'- diazido diphenyl sulfone; polymethacrylic acid glycidyl, and the like can be given.

[0037]

As the UV curable resin, polyester acrylate, epoxy acrylate, urethane acrylate, and the like, in each of which one kind or two or more kinds of photoinitiator of 2 to 10 wt% selected from benzophenone and the substitution derivatives; benzoin and the substitution derivatives; acetophenone and the substitution derivatives; oxime series compounds such as benzyl; and the like can be given.

[0038]

The black photosensitive resin composition is applied to the substrate 1 by spin coater, dye coater, dip coat, or the like; pre-cured with a hot plate or the like; and then exposed to light using exposure equipment having a wavelength in accordance with

sensitivity of the photosensitive resin composition and a mask having a predetermined pattern. After that, by performing development, when it is a negative type, a portion which is shielded from light with a mask at the time of light exposure is eluted by developer; a surface of the substrate is exposed; and an exposed portion remains as a black matrix pattern which also serves as a partition wall. After that, rinse is performed to wash away the developer and heating and drying process (postbake) for complete curing is performed so as to form a black matrix 4. Here, the complete curing is a process in which most of the solvent components in the black matrix 4 is vaporized and the black matrix is made in close contact with the surface of the substrate strongly.

[0039]

As a resin component of a non-photosensitive resin composition which can be used in the present invention, for example, polyimide, an acrylic acid monomer, urethane acrylate, and the like can be given.

[0040]

Similar to the case of using the photosensitive resin composition, a process for forming the partition wall using the non-photosensitive resin composition can be performed by forming a coating film of the non-photosensitive resin composition on the substrate 1, using a photoresist as a mask, etching the coating film, thereby forming a pattern. Alternatively, the pattern may be formed by lift-off using the photo resist.

[0041]

Furthermore, a method may be employed in which after the black photosensitive resin composition is once applied to a plastic material film to form a layer; the black photosensitive resin composition is transferred to the substrate 1, and patterned, thereby forming the black matrix. As the plastic substrate film to be used here, any kinds of plastic films can be used as long as they have flexibility that is stable chemically and thermally. For example, high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), polyamide (PA), polystyrene (PS), polyether sulfone (PES), polyethylene terephthalate (PET), polyimide (PI), and the like can be given.

[0042]

In addition, as the black photosensitive resin composition used in the method, carbon black which is a black coloring agent or several kinds of colored pigments which are mixed and dispersed to be black is preferably used for the photoresist. In addition, as the solvent to scatter these coloring agents, for example, polyethylene glycolmonomethyl ether acetate can be used. In addition, as the photoresist, a novolac resin, polymethylmethacrylate, or the like is given for a positive type photoresist, and a

partial cis-polyisoprene, or polyvinyl phenol, or the like is given as a negative type photoresist. When a novolac resin or polymethylmethacrylate is used, it is preferable that diazonaphthoquinone sulfonate ester which is a photosensitive material be mixed in the alkaline soluble resin as dissolution inhibitor. Accordingly, diazonaphthoquinone sulfonate ester causes transition by light irradiation; and a dissolution prohibition effect disappears and alkali solubility increases, thereby functioning as a positive resist. Therefore, change in quality of materials is controlled, and stable processing is possible. [0043]

First, a mold release agent is applied to one side or both sides of the plastic material film which has a thickness of preferably from 1 to 10  $\mu\text{m}$ , more preferably from 3 to 8  $\mu\text{m}$  so that dry thickness is from 0.05 to 0.1  $\mu\text{m}$ . As the mold release agent used at that time, for example, a silicon type mold release agent is preferably used. [0044]

Thereafter, a photosensitive black resin composition is applied to one side of the plastic material film on which the mold release agent is applied so that the thickness of the photosensitive black resin composition after being dried is from 1 to 10  $\mu\text{m}$ , more preferably from 2 to 7  $\mu\text{m}$ . As an application method, any method is applicable as long as a desired film thickness can be formed uniformly; for example, an application method such as spin coat, roll coat, bar coat, or dip coat can be given. After that, the photosensitive black resin composition is heat-cured and dried at a temperature of approximately 80 to 100  $^{\circ}\text{C}$ ; then wound around a coil. Thus, the photosensitive black resin material can be applied for forming a layer uniformly and stored in a sheet state where the photosensitive black resin material is cured and dried. As a result, the pot life of the material is lengthened, which is advantage in material storage. [0045]

The height of the partition wall relating to the present invention is determined optionally in view of dichroic ratio and absorbance of the dichroic dye; concentration in the liquid crystal composition; response speed at the time of movement; and the like; however, practical characteristics of the partition wall are shown in the range from 0.3  $\mu\text{m}$  to 20  $\mu\text{m}$ ; thus, the height of the partition wall is desirably determined in this range. [0046]

Thereafter, a surface modification treatment of the surface of the substrate which is exposed to openings of the black matrix 4 (orientation film 3 in this embodiment mode) may be further performed. The surface modification treatment is preferably performed just before ink is applied. As a specific example of the surface modification treatment, ultraviolet treatment is given. By performing the treatment,

the surface of the substrate is cleaned, and wettability of the ink is improved. In addition, orientation treatment may be performed by the process without forming the orientation film 3.

[0047]

Subsequently, a thermosetting resin is applied to the top surface of the patterned shape black matrix 4 by roll coater, if necessary. The resin is used to bond the black matrix 4 and a counter substrate, and a sealing material for a general liquid crystal cell can be used. In addition, in the case where the black matrix 4 itself has an adhesive property, the thermosetting region may be omitted.

[0048]

A process (c)

The opening of the black matrix 4 is denoted as a cell 15, and ink 12 containing a dichroic dye each has a predetermined color is applied to each cell 15 from an ink-jet head 11. As an application method of the dichroic dye, a general printing method such as offset printing, gravure printing, screen printing, or the like can be used; however, specifically, an ink-jet method is preferably used because a printing plate is not used.

[0049]

Preferably, the ink 12 used in the present invention is easily repelled in the black matrix 4, and the surface energy (surface tension) is usually to be  $3 \times 10^{-4}$  to  $7 \times 10^{-4}$  N/cm. As a solvent of the ink 12, the one which includes water as its main component and also includes a hydrophilic organic solvent or the like is preferable; however, the composition is not limited.

[0050]

In addition, as the ink-jet method, a bubble jet type with the use of an electrothermal converter or a piezo-jet type using a piezoelectric device can be used as an energy generating device. In addition, a method such as an on-demand type or a continuous type can also be used.

[0051]

A process (d)

The substrate 1 to which the ink 12 is applied is subjected to heat treatment and the solvent, water, and the like are vaporized so that only the dichroic dye 13 is left in the cell 15. The temperature, time, atmosphere, and the like of the heat treatment of the substrate 1 are selected as appropriate by several conditions of vapor pressure and the boiling point of the solvent or the like of the ink; heat resistance of the dichroic dye, requests from the process, and the like. Further, there is no problem of performing the process by other means such as reduced pressure, or using other means together.

[0052]

## A process (e)

The substrate 1 to which the dichroic dye is applied is put under reduced pressure, and a liquid crystal 14 is applied to each cell. The application of the host liquid crystal is performed by remodeling a liquid crystal injecting apparatus so that the host liquid crystal can be dripped and a cell can be assembled in a reduced pressure chamber; disposing the substrate in the chamber; dripping the host liquid crystal 14 using a dispenser so that each cell 15 is sufficiently filled; and depressurizing the chamber to exhaust air bubbles contained in the host liquid crystal 14. At this time, by controlling the chamber to be low temperature to some extent, the dichroic dye 12 is dispersed rapidly in the liquid crystal 13 to be a liquid crystal composition, which can prevent from mixing in adjacent cells. The host liquid crystal to be used is selected as appropriate in view of compatibility of the dichroic dye, a liquid crystal mode, and the like.

[0053]

## A process (f)

After defoaming is completed, bonding with the counter substrate 6 in which a predetermined material is formed in a reduced pressure chamber is performed. In this embodiment mode, as a counter substrate, an example of using an active matrix substrate in which an active device 7 such as a TFT (thin film transistor) and a pixel electrode 8 for each pixel and an orientation film 9 for an entire surface are formed over a transparent substrate 6, is illustrated; therefore, in the process, a device is assembled so that each cell corresponds to the pixel electrode 8.

[0054]

Thereafter, the reduced pressure chamber is returned to normal pressure; assembled liquid crystal devices are taken out to be subjected to heat treatment; an adhesive layer applied to the top surface of the black matrix 4 is cured to bond the counter substrate strongly; thereby obtaining the liquid crystal device of the present invention. By the heat treatment, at the same time, there is an advantage of heating the liquid crystal composition 5 to generate convection, and desirably, generate phase transition to an isotropic phase, so as to uniformly disperse the dichroic dye to the host liquid crystal in each cell. As for the condition of this heat treatment, it is determined by adhesive, a host liquid crystal material, and a dichroic dye material which are to be used as appropriate. In addition, the heat treatment may be performed in a reduced pressure chamber. Even more particularly, adhesion other than the one having a thermosetting property, such as an ultraviolet curing type can be used; in this case, after

a process corresponding to the type such as ultraviolet irradiation or the like is performed, heat treatment for dispersing the dichroic dye may be performed.

[0055]

An example of a color pattern of a liquid crystal device of the present invention is schematically illustrated in FIG. 4. Separate color pixels (cells filled with a liquid crystal composition) to which a dichroic dye of R, G, or B is applied is rectangle, and when a longitudinal direction of the pixels is to be an X direction and a direction perpendicular to the longitudinal direction is to be a Y direction, each pixel has the same size of  $230\text{ }\mu\text{m} \times 80\text{ }\mu\text{m}$ , and pitches in the X direction and the Y direction are  $300\text{ }\mu\text{m}$  and  $100\text{ }\mu\text{m}$ , respectively. And the color pixels having the same color are arranged straight in the X direction, and the pixels of each color are arranged so that color of the adjacent color pixels are different from each other in the Y direction.

[0056]

In the embodiment mode of FIG. 4, there are 480 color pixels in the X direction and 1920 color pixels (640 per color) in the Y direction, and as illustrated in FIG. 5, a 9.4 inch size liquid crystal device having a screen size of  $144\text{ mm} \times 192\text{ mm}$ , and a diagonal length of 9.4 inches can be formed. Note that the screen size, the number of the color pixels (the number of the pixels), and the arrangement order are not limited to this embodiment mode.

[0057]

[Example]

[Example 1]

An alkali-free glass substrate with a thickness of 0.7 mm (manufactured by Corning Inc. No.1737) is prepared, and an ITO electrode is formed over an entire surface.

[0058]

After the substrate is subjected to alkaline ultrasonic cleaning using 2% hydroxide aqueous solution and then subjected to UV ozone treatment, a resist material containing carbon black (negative resist ink for a black matrix manufactured by Nippon Steel Chemical Corporation "V-259 BK739P") is applied to so as to have a film thickness of  $5\text{ }\mu\text{m}$  using dye coater. The substrate is heated by a hot plate at  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 180 sec., thereby pre-curing the resist.

[0059]

Subsequently, DEEP-UV exposure equipment is used; proximity exposure is performed using a predetermined pattern mask, and then, development is performed using spin developer with inorganic alkali solution; and further, rinse treatment is



performed with pure water to remove the developer completely; and heating at 200°C for 30 minutes is performed to conduct main curing, thereby obtaining a black matrix serving as a partition wall.

[0060]

A thermosetting resin is applied to the top surface of the black matrix which has an obtained predetermined pattern and also serves as a partition wall by roll coater.

[0061]

Subsequently, ink containing a dichroic dye of R, G, or B is applied to the openings of the black matrix by an ink-jet method. After applying the ink, the substrate is heated by a hot plate of 150°C for two minutes, and the solvent in the ink is vaporized so that only dichroic dye is left in the openings of the black matrix.

[0062]

Then, a liquid crystal injecting apparatus manufactured by Ayumi Industry Co., Ltd. is remodeled so that a liquid crystal can be dripped and a cell can be assembled in a reduced pressure chamber; the substrate to which the dichroic dye is applied disposed in the reduced pressure chamber; the host liquid crystal ("ZLI-4792" manufactured by Merck) (a nematic phase mode) is dripped using a dispenser; and the chamber is depressurized to 133 Pa so as to exhaust air bubbles.

[0063]

After defoaming is completed, the active matrix substrate in which a TFT and a pixel electrode are formed in each pixel is arranged so that each pixel electrode corresponds to each cell, the reduced pressure chamber is returned to reduced pressure to taken out the substrate, and heat treatment is performed at 180°C for 30 minutes with heating furnace, thereby obtaining a liquid crystal device of the present invention.

[0064]

The obtained liquid crystal device was bright, and a favorable display device having a wide viewing angle.

[0065]

[Example 2]

A silicon type mold release agent is applied to both surfaces of a HDPE film with a thickness of 5  $\mu\text{m}$  so that a dry film thickness is less than or equal to 0.1  $\mu\text{m}$ . After the film is dried well, a black photosensitive resin composition having the following composition is applied with a uniform thickness to a side of the film so that the dry film has a thickness of 7  $\mu\text{m}$ . Then, the film is pre-baked at 85°C and rewound.

[0066]

[Black photosensitive resin composition]

novolac resin	10 wt%	
diazonaphthoquinone sulfonate ester		1 wt%
carbon black	10 wt%	
polyethylene glycolmonomethyl ether acetate		79 wt%

[0067]

An opaque light reflective substrate made by ceramics with a thickness of 0.7 mm is prepared, and an ITO electrode is formed on the entire surface. A film in which the black photosensitive resin composition layer is formed is cut into a desired size to match with the substrate; the obtained film is pressed so that the black photosensitive resin composition layer is stacked on a substrate side; heat at a temperature less than or equal to 90°C and pressure are applied to laminate over the substrate; and then the HDPE film material is torn off, thereby transferring the black photosensitive resin composition layer to the substrate.

[0068]

Thereafter, after ultraviolet rays with light exposure of 30 mJ/cm<sup>2</sup> is exposed through a photomask, development and rinse are performed in a normal manner, thereby forming the black matrix pattern which also serves as a partition.

[0069]

As an orientation process, a vertical alignment process is performed by DMOAP in the openings of the black matrix. In addition, a thermosetting resin is applied to the top surface of the black matrix with by roll coater.

[0070]

As in the case with Embodiment 1, ink containing a dichroic dye of Y, C, or M is applied by an ink-jet method, and after solvent is vaporized, a host liquid crystal is applied. In this embodiment, "ZLI-4792" manufactured by Merck to which "CB-15" is added is used as the host liquid crystal. Then, in a similar manner to Embodiment 1, by attaching to the active matrix substrate, a liquid crystal device is obtained.

[0071]

The obtained liquid crystal device is bright, has a wide viewing angle, and superior display characteristics.

[0072]

Further, the host liquid crystal material used in this example is a liquid crystal material of which dielectric anisotropy which exhibits a cholesteric phase is positive, which is driven by a phase transition type guest host display mode as a liquid crystal composition which is mixed with a dichroic dye having a different emission color by an

orientation direction of molecules, and a reflective type liquid crystal device which does not have a dark side and displays contours clearly can be provided using an opaque substrate to one of substrates.

[0073]

[Advantage of the Invention]

As described above, in accordance with the present invention, a liquid crystal device having favorable color display characteristics can be provided at low cost without using a color filter.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] A cross-sectional schematic view of an embodiment mode of a liquid crystal device of the present invention.

[FIG. 2] A process diagram of an embodiment mode of a method for producing a liquid crystal device of the present invention.

[FIG. 3] A process diagram of an embodiment mode of a method for producing a liquid crystal device of the present invention.

[FIG. 4] A schematic view illustrating an example of a color pattern of a liquid crystal device of the present invention.

[FIG. 5] A schematic view illustrating an example of a screen size of a liquid crystal device of the present invention.

[Description of Reference Numerals]

- 1, 6     substrate
- 2       common substrate
- 3, 9    orientation film
- 4       black matrix
- 5       liquid crystal composition
- 7       active device
- 8       pixel electrode
- 11      ink-jet head
- 12      ink
- 13      dichroic dye
- 14      host liquid crystal
- 15      cell

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-209073

(P2001-209073A)

(43) 公開日 平成13年8月3日 (2001.8.3)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ディスプレイ (参考)

G 0 2 F 1/137

G 0 2 F 1/137

2 H 0 8 8

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-19453(P2000-19453)

(22) 出願日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 加藤 直樹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

Fターム(参考) 2H088 EA02 GA02 GA13 HA08 HA14

JA06 JA07 JA10 JA11 KA02

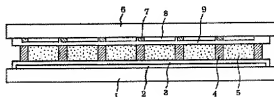
MA07 MA23

## (54) 【発明の名称】 被晶素子とその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 カラーフィルタを用いることなく、安価にカラー表示の液晶素子を構成する。

【解決手段】 電極2が形成された基板1上に、隔壁を兼ねたブラックマトリクス4を形成し、該ブラックマトリクス4の開口部をセルとして、各セルに、二色性色素を含むインクをインクジェット方式により付与し、さらに各セルにホスト液晶を付与して上記二色性色素と混合し、電極8が形成された対向側の基板6を貼り合わせて液晶組成物が充填された各セルを着色画素として、ゲストホストモードで表示を行う。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の基板と、該基板間に挟持された液晶組成物と、該液晶組成物を駆動する電極とを少なくとも備えた液晶素子であって、液晶組成物が隔壁によって互いに独立して分割されたセル内に収納されて各着色面素を形成し、各着色面素の液晶組成物が複色の組み合わせのうちのいずれか一色を呈する二色性色素とホスト液晶とを混合してなり、ゲストホストモードで光変調を行うことを特徴とする液晶素子。

【請求項2】 ホスト液晶がネマチック相を呈し、該ネマチック相において電圧印加により液晶分子の配向方向を変化させ、光変調を行う請求項1記載の液晶素子。

【請求項3】 ホスト液晶が電圧無印加時にホモニアス配向を呈し、二色性色素がp型である請求項2記載の液晶素子。

【請求項4】 ホスト液晶が電圧無印加時にホモオトロピック配向を呈し、二色性色素がn型である請求項2記載の液晶素子。

【請求項5】 液晶組成物が相転移型液晶モードで光変調を行う請求項1記載の液晶素子。

【請求項6】 隔壁が黒色である請求項1～5のいずれかに記載の液晶素子。

【請求項7】 隔壁が黒色樹脂で形成されている請求項6記載の液晶素子。

【請求項8】 隔壁の高さが0.3～20μmである請求項1～7のいずれかに記載の液晶素子。

【請求項9】 各面素がアクティブ素子を備えたアクティブマトリクス駆動方式である請求項1～8のいずれかに記載の液晶素子。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の液晶素子の製造方法であって、一方の基板上に隔壁を形成し、減圧下において該隔壁によって囲まれた各面素領域に所定の色を呈する二色性色素とホスト液晶とを付与し、他方の基板を貼り合わせた後、常圧に戻すことを特徴とする液晶素子の製造方法。

【請求項11】 他方の基板を貼り合わせた後、加熱処理を施す請求項10記載の液晶素子の製造方法。

【請求項12】 二色性色素を付与する手段が、インクジェット法による請求項10または11に記載の液晶素子の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラーテレビ、パーソナルコンピュータ、パチンコ遊技台等に使用されるカラー表示の液晶素子とその製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来、液晶デバイスをカラー化するに当たっては、画素に対応するR（赤）、G（緑）、B（青）の着色部を有するカラーフィルタを用い、透過光或いは反射光を着色する方法がとられていた。また、こ

れ以外の方法としては、液晶素子の後方に互いに発光波長の異なる複数のバックライトを設置し、該バックライトの切り替えと同期して液晶をスイッチングさせるいわゆるフィールドシーケンシャルモードなどが用いられていた。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の、カラーフィルタを用いた液晶素子は、画素毎に着色部を配置するために、微細なカラーフィルタを高精度で製造する技術が求められる。カラーフィルタの製造方法としては、一般に顔料分散法が用いられているが、この方法は少なくとも3色のフォトレジストを用い、それぞれのフォトレジストを基板上に均一に塗布した上でフォトリソグラフィ法を用いて加工する工程を3回繰り返す必要があり、カラーフィルタの製造コストが非常に大きくなり、液晶素子のコストダウンに大きな障害となっていた。

【0004】また、液晶に二色性色素を添加した、いわゆるゲストホストモードを用いる方法においては、異なった色を呈する画素を平面的に配置する方法がなく、減法混色による方法を用いて3枚の液晶セルを重ねて用いる方法がとられていた。そのため、高価なカラーフィルタは使用しないものの、逆に製造コストが嵩み、また、セルを重ねて用いるため視差が生じて視野角が非常に狭くなってしまふという問題があった。

【0005】また、フィールドシーケンシャルモードを用いる方法では、非常に高速で発光色を切り替えるバックライトと高速応答の液晶を使用する必要があるため、コスト高になってしまうという問題があった。

【0006】本発明の課題は、上記問題点を解決し、煩雑な製造工程を必要とせず、安価に良好なカラー表示の液晶素子を提供することにある。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶素子は、一対の基板と、該基板間に挟持された液晶組成物と、該液晶組成物を駆動する電極とを少なくとも備えた液晶素子であって、液晶組成物が隔壁によって互いに独立して分割されたセル内に収納されて各着色面素を形成し、各着色面素の液晶組成物が複色の組み合わせのうちのいずれか一色を呈する二色性色素とホスト液晶とを混合してなり、ゲストホストモードで光変調を行うことを特徴とする。

【0008】上記本発明は、ホスト液晶がネマチック相を呈し、該ネマチック相において電圧印加により液晶分子の配向方向を変化させ、光変調を行うこと、或いは、液晶組成物が相転移型液晶モードで光変調を行うこと、を好ましい態様として含み、前者においては、ホスト液晶が電圧無印加時にホモニアス配向を呈し、二色性色素がp型であること、或いは、ホスト液晶が電圧無印加時にホモオトロピック配向を呈し、二色性色素がn型で

あること、を好ましい態様として含むものである。

【0009】さらに、上記本発明は、隔壁が黒色であること、特に、隔壁が黒色樹脂で形成されていること、及び、隔壁の高さが $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であること、各画素がアクティブ素子を備えたアクティブマトリクス駆動方式であること、を好ましい態様として含むものである。

【0010】また、本発明は、上記本発明の液晶素子の製造方法を提供するものであり、一方の基板上に隔壁を形成し、減圧下において該隔壁によって囲まれた各画素領域に所定の色を呈する二色性色素とホスト液晶とを付与し、他方の基板を貼り合わせた後、常圧に戻すことを特徴とする。

【0011】上記本発明は、他方の基板を貼り合わせた後、加熱処理を施すこと、及び、二色性色素を付与する手段が、インクジェット法によること、を好ましい態様として含むものである。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】図1に本発明の液晶素子の一実施形態の断面を模式的に示す。図中、1、6は基板、2は共通電極、3、9は配向膜、4は隔壁を兼ねたブラックマトリクス、5は液晶組成物、7はアクティブ素子、8は画素電極である。本実施形態は、画素毎にアクティブ素子7を配して各画素の液晶組成物5をアクティブマトリクス方式で駆動する素子例である。

【0013】本発明の液晶素子は、基板1、6を対向させ、この基板間に液晶組成物5を挟持してなる。各画素の液晶組成物5は、隔壁4により互いに独立して分割されたセル内に収納され、各着色画素を構成している。

【0014】本発明で用いられる液晶組成物は、ネマチック、コレステリックまたはカイラルネマチック、スメクチックまたはカイラルスメクチック、等の相を呈するホスト液晶に二色性色素を溶解させたゲストホストモードの液晶組成物であり、画素毎に所定の着色パターンに従って、少なくとも2色の組み合わせのうちのいずれかを呈するように二色性色素が選択されている。

【0015】本発明の液晶素子は、使用する液晶組成物により複数の形態及び用途が与えられる。例えば以下の構成が挙げられるが、本発明がこれらに限定されるものではない。

(1) 各画素に、R、G、Bのいずれかを呈色する二色性色素を混入した液晶素子。

(2) 各画素に、イエロー(Y)、シアン(C)、マゼンタ(M)のいずれかを呈色する二色性色素を混入した液晶素子。

(3) 各画素に、Y、C、Mのいずれかを呈色する二色性色素を混入し、素子の後方或いは素子内に反射層を設けた反射型液晶素子。

(4) 各画素に、R、G、Bのいずれかを呈色する二色性色素と、これら二色性色素と吸収異方性の異なる黒色を呈する二色性色素を同時に混入した液晶素子。

(5) 各画素に、Y、C、Mのいずれかを呈色する二色性色素と、これら二色性色素と吸収異方性の異なる黒色を呈する二色性色素を同時に混入し、素子の後方或いは素子内に反射層を設けた反射型液晶素子。

【0016】本発明に用いられるホスト液晶としては、前述のように多種のモードが使用可能である。通常のネマチック相を呈する液晶を用いたモードとしては、G. H. Heilmeyer and L. A. Zanon: Appl. Phys. Lett., 13 (1968) 1622等に開示されている。また、カイラルネマチック液晶を用い、相転移を利用して表示を行ういわゆるホワイトタイラーモードは、D. L. White and G. N. Taylor: J. Appl. Phys., 45 (1974) 4718等に開示されている。さらに、スメクチック相を呈する液晶モードは、S. Lu et. al., : 1982 SID Int'l Symp. Digest of Tech. Papers, 238等に、カイラルスメクチック相を用いたモードは、F. Nakano et. al., : 9 Int'l Liq. Cryst. Conf. Abstract, (1982) 338, J-2p. 等に開示されている。尚、本発明ではこれら液晶モードに限定されるものではない。

【0017】ここで、本発明にかかるゲストホストモードについて説明する。

【0018】液晶物質は、該物質に添加された適当な分子配置もしくは形態を有する他の化合物分子に自己の配列をとらせる性質を有する。この性質がゲストホストモード液晶素子の基本であり、この素子においては、ホスト液晶は、電界もしくは磁界の印加によって制御される配向を有し、該配向が例えば多色性染料のゲスト分子を配列せしめている。多色性染料とは、自己の分子配列に対して入射する光の電気ベクトルの方向の変化に従ってその吸収特性が変化する染料である。適当な多色性染料は長くのびた棒状の分子であり、この分子はその長軸に沿って通過する光をほとんど吸収しないが、分子の長軸に沿った方向の電気ベクトルを有する光を最大に吸収する。

【0019】このような多色性染料分子は、ホスト液晶中で該液晶分子の配向に従った配向をとることが可能であり、ネマチック相(フレデリクス転移効果)及びコレステリック-ネマチック相転移のそれぞれに基づく二つのモードに分類される、ゲストホストモードに使用できるという利点を有する。

【0020】ネマチック相モードにおいては、ホスト液晶を含有する素子内表面の配向処理によって、ホスト液晶が当初から配向している。この配向は素子の電極間に電界を印加することによって変化する。当該変化に伴ってゲスト染料分子も配向方向を変え、電界の軸に沿って通過する光の吸収に関して変化を生じ、切り替え可能な

電気光学的ディスプレイが得られる。

【0021】また、コレステリック・ネマチック相転移モードにおいては、ホスト液晶は正の誘電異方性を有するものであり、短い範囲での長いピッチの螺旋状配列（フォカルニク状態）を有するコレステリックメソフェーズを占めさせる光学活性化合物であるか、またはそれを包含するものである。当該モードの液晶素子では、電圧無印加のオフ状態においては、配向が短い範囲だけであるため、入射光を散乱する。しかしながら、電界が印加されてオン状態となると、電界に平行な直線状のネマチック配列が得られる。このネマチック配列はまた、電界に平行な任意のゲスト染料分子の配向を生じ、その方向において最小の吸収を示す。このように、オン状態においてはほとんど散乱が行われず、オン状態とオフ状態との間で切り替え可能なディスプレイが得られる。ゲスト染料分子はこの二つの状態間のコントラストを高める。

【0022】コレステリック・ネマチック相転移に基づく発色変化を利用して表示を行う相転移型ゲストホスト表示モードは、偏光板なしで高いコントラストが得られ、視角依存性がない、表示全体が明るい、応答が速い等の特徴を有し、特に反射型液晶ディスプレイとして有望である。相転移型ゲストホスト表示モードにおいて、電圧無印加時に液晶分子は電極表面に垂直方向に進むに従い、順次その配向方向を旋回するグラジアン組織をとり、このため二色性色素分子は任意の方向に偏った光を強く吸収し、強く発色する。一方、電界印加時には色素分子、液晶分子は共に電極表面に垂直なホメオトロピック配向をとり、ほとんど完全に入射光を透過し、反射板（或いは不透明基板）の色を呈する。

【0023】ゲストホストモードにおいて、二つの状態間で最大のコントラストを得るためには、ゲスト染料分子がホスト液晶分子の平均配向にできるだけ近い配向をとることが重要であるが、ランダムな熱変動のために限定された程度までしか達成できない。配向の理想状態と異なる程度が、下記式によって与えられるオーダーパラメータ $S$ として知られる量によって算出される。

【0024】 $S = (1/2) (3 \cos^2 \theta - 1)$   
尚、上記式中、 $\cos^2 \theta$ は平均開角であって、 $\theta$ はホスト液晶分子の平均配向に対するゲスト染料分子の瞬間配向角である。オーダーパラメータ $S$ の値の決定については、例えば前述のD. L. White等の論文を参照すれば十分に理解される。

【0025】完全な配向におけるオーダーパラメータ $S$ は1であり（即ち $\theta$ が0である）、ゲストホストモード液晶素子で使用するための多色性染料はできるだけオーダーパラメータが1に近いことが好ましく、さらに、適当な化学的、光化学的及び電気化学的な安定性を有している必要がある。多色性染料は非イオン性であることが必要で、所望の効果をj得るために必要な多色性染料の濃

度は一般的にかなり低く、ホスト液晶に対して十分な溶解性を有していなければならない。当該濃度は通常色素の吸収状態において1.0～1.2の範囲の吸光度が得られるように選択されるが、当然液晶層の厚さと染料の吸収係数とに依存する。一般的に多色性染料の濃度は、ホスト液晶の1重量%以下である。

【0026】本発明においては、上記多色性染料として二色性色素を用いる。二色性色素としては、一般的に、アゾ系或いはアントラキノン系色素が多く用いられおり、負の二色性を持つものとしてアトラジン系色素等が用いられている。

【0027】一般にゲストホストモードで使用されるアゾ系色素の代表例としては、第7回液晶討論会予稿集（1981）3U14、上野等、「液晶（応用編）」培風館（1985）p35、岡野等に記載されている。また、アントラキノン系色素の代表例は、G. Heppke et. al., Proc. 1<sup>st</sup> European Display Research Conf. (1981) 25〜、「液晶（応用編）」培風館（1985）p36、岡野等に記載されている。本発明においてもこれら二色性色素が好ましく用いられるが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0028】次に、本発明の液晶素子の製造方法について、図1に示した構成の液晶素子の製造方法の一例を挙げて説明する。図2、図3は当該製造例の工程図である。図中、11はインクジェットヘッド、12は二色性色素を含むインク、13は二色性色素、14はホスト液晶、15はセルであり、図1と同じ部材には同じ符号を示した。以下、各工程を説明するが、図2、図3の

(a)〜(f)は下記工程(a)〜(f)にそれぞれ対応する断面模式図である。

【0029】工程(a)

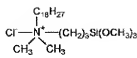
基板1上に必要な部材を作り込む。本実施形態においては、共通電極2と配向膜3を形成する。基板1は透過型の液晶素子の場合には、一般的にはガラス等透明な素材が用いられ、プラスチックフィルムやプラスチックシートを用いることもできる。また、使用する液晶モードによっては、或いは、反射型の液晶素子を構成する場合には、セラミックスや着色ガラス、着色プラスチックなどの不透明基板を用いることができる。

【0030】共通電極2としては、通常、ITO等透明導電材が好ましく用いられる。さらに、配向膜3としては、ポリイミド膜やポリビニルアルコール（PVA）膜をラビング処理したものや、無機材料を斜方蒸着させてなる膜、或いは、垂直配向が必要な場合には、下記構造式で示されるDMOAPに代表される有機シラン類、ヘキサデシルアミン、ミリスチン酸塩体などを用いた膜が好ましく用いられる。

【0031】

【化1】

DMOAP



#### 【0032】工程 (b)

各画素を互いに不透過に分割する隔壁を形成する。本実施形態では、隔壁を兼ねたブラックマトリクス4を形成した例を示す。即ち、本発明にかかる隔壁4は黒色素材で形成することにより、隣接する画素間を遮光するブラックマトリクスを兼ねることができる。このようなブラックマトリクスの材料としては、特に限定されないが、例えば、金属酸化物と金属の積層構造や、黒色樹脂等により形成することができる。好ましくは、黒色樹脂により形成されるが、この場合、感光性樹脂組成物、非感光性樹脂組成物のいずれでも好ましく用いることができる。特に、後述の工程において二色性色素をインクジェット法により各画素に付与する場合には、ブラックマトリクスの撥水性を向上させるために、樹脂の側鎖にメチル基等の後工程で分解され易い基を有する樹脂を用いることが好ましい。また、ブラックマトリクスの形成素材に別途撥水剤を添加しても良い。

【0033】本発明において好ましく用いられる黒色樹脂に含まれる黒色の着色剤としては、カーボンブラックや黒色有機顔料などの黒色顔料や、黒色染料を用いることができる。

【0034】本発明において、上記ブラックマトリクスを形成しうる黒色の感光性樹脂組成物の感光性樹脂成分としては、UVレジスト、DEEP-UVレジスト、紫外線硬化型樹脂等から適宜選択して用いることができる。

【0035】UVレジストとしては、環化ポリイソブレン-芳香族ビスアジド系レジスト及びフェノール樹脂-芳香族アジド化合物系レジスト等のネガ型レジスト、ノボラック樹脂-ジアゾナフトキノリン系レジスト等のポジ型レジストを挙げることができる。

【0036】また、DEEP-UVレジストとしては、ポジ型レジストとして、例えばポリメチルメタクリレート、ポリスチレンスルホン、ポリヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ポリメチルイソプロペニルエテン及び臭化ポリイソトリメチルシリルプロペン等の放射線分解型ポリマーレジスト、コールゲン-オニトロベンジルエステル類等の溶解抑制剤系ポジ型レジスト等；ネガ型レジストとしては、ポリビニルフェノール-3,3'-ジアジドジフェニルスルホン及びポリメタクリル酸グリシジル等を挙げることができる。

【0037】紫外線硬化型樹脂としては、ベンゾフェノン及びその置換誘導体、ベンゾイン及びその置換誘導体、アセトフェノン及びその置換誘導体、ベンジル等のオキシム系化合物等の中から選ばれる1種または2種以

上の光重合開始剤を2～10重量％程度含有した、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート及びウレタンアクリレート等を挙げることができる。

【0038】上記黒色感光性樹脂組成物は、スピニング、ダイコーター、ディップコート等により、基板1上に塗布し、ホットプレート等を用いて硬化化した後、感光性樹脂組成物の感度に合致した波長を有する露光装置と、所定のパターンを有するマスクを用い、露光する。その後、現像を行うことにより、ネガ型であれば露光時にマスクで遮光した部分が現像液で溶出し、基板表面が露出し、露光された部分が隔壁を兼ねたブラックマトリクスパターンとして残る。次いで、現像液を洗い流すためにリンスを行い、本硬化させるための加熱乾燥処理（ポストバーク）を行い、ブラックマトリクス4を形成する。ここで、本硬化とは、ブラックマトリクス4中の溶剤成分をほとんど蒸発させ、基板表面に強固にブラックマトリクスを密着させる処理をいう。

【0039】また、本発明に用いる非感光性樹脂組成物の樹脂成分としては、例えばポリイミド、アクリル酸モノマー、ウレタンアクリレート等を挙げることができる。

【0040】本発明において隔壁を非感光性樹脂組成物で形成する工程は、上記の感光性樹脂組成物を用いる場合と同様に、基板1上に該非感光性樹脂組成物の塗膜を形成し、フォトリソをマスクとして用いて、上記塗膜をエッチングしてパターンを形成することができる。また、フォトリソを用いてリフトオフによってパターン形成しても良い。

【0041】さらにブラックマトリクスは、黒色の感光性樹脂組成物を一旦プラスチック基材フィルム上に層状に塗布形成した後、基板1上に転写し、パターンニングして形成する方法を用いることもできる。ここで用いられるプラスチック基板フィルムとしては、化学的及び熱的に安定な可塑性を有する各種プラスチックフィルムであればいずれのものも用いられるが、例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリアミド（PA）、ポリスチレン（PS）、ポリエチレンスルホン（PES）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド（PI）等が挙げられる。

【0042】また、当該方法で用いられる黒色の感光性樹脂組成物としては、フォトリソに黒色の着色剤であるカーボンブラックや、数種類の着色剤を混合、分散させて黒色としたものが好ましく用いられる。また、これら着色剤を分散させるための溶剤としては、例えば、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いることができる。また、フォトリソとしては、ポジ型フォトリソでは、ノボラック樹脂及びポリメチルメタクリレート等が挙げられ、ネガ型フォトリソでは、部分環化ポリイソブレン、ポリビニルフェ



ノール等が挙げられる。ノボラック樹脂やポリメチルメタクリレートを使用する場合には、これらのアルカリ可溶性樹脂中に、感光性材料であるジソナフトキノンスルホン酸エステルを溶解禁止剤として混合しておくことにより、これにより、光照射によってジソナフトキノンスルホン酸エステルが転移を起し、溶解禁止効果が無くなると共にアルカリ可溶性が増大し、ポジ型レジストとして機能するようになるので、材料の変質が抑制され、安定した加工が可能となる。

【0043】 先ず、厚さが好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ のプラスチック基材フィルム8の片面あるいは両面に、乾燥厚みが $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の厚みとなるように阻型剤を塗布する。その際に使用する阻型剤としては、例えばシリコン型の阻型剤が好ましく用いられる。

【0044】 次に、阻型剤が塗布されているプラスチック基材フィルムの片面に、感光性の黒色樹脂組成物を、乾燥後の厚みが $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 7 \mu\text{m}$ の厚さとなるように塗布する。塗布方法としては、所望の膜厚に均一に塗布することができればいずれの方法でも良いが、例えば、スピンコート、ロールコート、パージコート、ディップコート等の塗布方法が挙げられる。その後、 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度の温度で熱硬化及び乾燥させた後、コイルに巻取り、このように、感光性の黒色樹脂材料を均一な層状に塗布形成し、さらに効果及び乾燥させたシート状態で保存することができるため、材料のポットライフが長くなり、材料保管の点でも有利である。

【0045】 本発明にかかる隔壁の高さは、二色性色素の二色性比と吸光度、液晶組成物中の濃度、さらには動作時の応答速度等を勘案して任意に決定されるが、おおむね $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下の範囲で実用的な特性を示し、この範囲で決定されることが望ましい。

【0046】 この後さらに、ブラックマトリクス4の開口部に露出した基板表面（本実施形態では配向膜3）の表面改質処理を行うこともある。この表面改質処理は、インク付与の直前に行うことが好ましい。表面改質処理として具体的には、例えば紫外線処理などが挙げられ、該処理を施すことにより、基板表面が清浄となり、インクの濡れ性が向上する。また、配向膜3を形成せずに、当該工程で配向処理を施しても良い。

【0047】 必要に応じて、パターン形状のブラックマトリクス4の上面に、ロールコーターを用いて熱硬化性樹脂を塗布する。該樹脂は、ブラックマトリクス4と対向基板とを接合するために用いるもので、一般的な液晶セル用のシール材を用いることができる。また、ブラックマトリクス4自身が接合性を有する場合はこれを省略しても良い。

【0048】 工程（c）  
ブラックマトリクス4の開口部をセル15として、各セ

ル15にそれぞれ所定の呈色を示す二色性色素を含んだインク12をインクジェットヘッド11より付与する。二色性色素の付与方法としては、オフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷等の一般の印刷法を用いることもできるが、特にインクジェット方式を用いる場合には印刷版を使用しないため、好ましい。

【0049】 本発明で用いられるインク12としては、ブラックマトリクス4ではじかれやすいものが好ましく、表面エネルギー（表面張力）としては、通常 $3 \times 10^{-1} \sim 7 \times 10^{-1} \text{ N/m}$ である。インク12の溶媒としては、水を主成分として親水性の有機溶媒等を含むものが好ましいが、その組成には限定されない。

【0050】 また、インクジェット方式としては、エネルギー発生素子として電気熱変換体を用いたバブルジェットタイプ、或いは、圧電素子を用いたピエゾジェットタイプ等が好ましく使用できる。また、オンデマンド型、コンティニニアス型等の方式も利用できる。

【0051】 工程（d）  
インク12を付与した基板1を加熱処理して、インク12から使用した溶媒、水等を蒸発させ、セル15内に二色性色素13だけを残留させる。基板1の加熱処理の温度、時間、雰囲気等はインクの溶媒等の蒸気圧や沸点、二色性色素の耐熱性、工程からの要請等の諸条件により適宜選択すれば良く、また、減圧等の他の手段により、あるいは、他の手段を併用しても何ら問題はない。

【0052】 工程（e）  
二色性色素13の付与された基板1を減圧下に置き、各セル15にホスト液晶14を付与する。ホスト液晶の付与は、例えば液晶注入装置を、減圧チャンバー中でホスト液晶の滴下及びセル粗立を行えるように改造し、上記基板をチャンバー中において、ディスペンサーを用いて各セル15が十分に満たされるようにホスト液晶14を滴下し、チャンバー内を減圧してホスト液晶14に内包される気泡を排出させる。この時、チャンバー内を若干低温に制御すると、二色性色素12がホスト液晶13に迅速に分散して液晶組成物となり、隣接するセル間で混ざり合うことを防止することができる。用いるホスト液晶は、二色性色素の相溶性、液晶モード等を鑑みて適宜選択すればよい。

【0053】 工程（f）  
脱法が完了してから、減圧チャンバー中で所定の部材を作り込んだ対向基板6と貼り合わせる。本実施形態では、対向基板として、透明基板6上に画素毎にTFT（薄膜トランジスタ）等のアクティブ素子7と画素電極8及び、全面に配向膜9が形成されたアクティブマトリクス基板を用いた例を示しているため、当該工程においては、各セルと画素電極8が対応するように素子を組み立てる。

【0054】 その後、減圧チャンバーを常圧に戻し、組み立てた液晶素子を取り出して加熱処理を行い、ブラッ

クマトリクス4の上面に塗布した接着層を硬化させて対向基板を強固に貼り合わせ、本発明の液晶素子を得る。当該加熱処理では、同時に、液晶組成物を加熱して対流を起し、且つ望ましくはアイソトロピック相に相転移させて各セル内でホスト液晶に二色性色素を均一に分散させる効果がある。この加熱処理の条件は、使用する接着剤、ホスト液晶材料、二色性色素材料によって適宜決定される。また、該加熱処理は減圧チャンバー中で行っても良い。さらに、接着剤として紫外線硬化タイプ等熱硬化性以外のものを用いることも可能であり、この場合、紫外線照射等タイプに応じた処理を施した後、二色性色素分散のための加熱処理を行えばよい。

【0055】図4に、本発明の液晶素子のカラーパターンの一例を模式的に示す。それぞれR、G、Bのいずれかの二色性色素が付与された独立の着色画素（液晶組成物を充填したセル）は長方形で画素の長手方向をX方向、これに直交する方向をY方向とすると、一つの画素の大きさは全て同じで $230\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ であり、X方向のピッチが $300\mu\text{m}$ 、Y方向のピッチが $100\mu\text{m}$ である。そして、X方向には同じ色の着色画素が一直線に配列され、Y方向には隣り合う着色画素の色が異なり合うように、各色の画素が配列されている。

【0056】図4の実施形態で、X方向に480個、Y方向に1920個（各色640個）で、図5に示すように、画面サイズが $144\text{mm} \times 192\text{mm}$ で、対角線の長さが $240\text{mm}$ の9.4インチサイズの液晶素子が構成される。尚、画面サイズと着色画素の個数（画素数）、配列順序は当該形態に限定されるものではない。

【0057】

【実施例】（実施例1）厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板（コーニング社製「#1737」）を用意し、全面にITO電極を形成した。

【0058】上記基板を、2%水酸化ナトリウム水溶液を用いてアルカリ超音波洗浄し、次いでUVオゾン処理を施した後、カーボンブラックを含有したレジスト材（新日鉄化学社製ブラックマトリクス用ネガ型レジストインキ「V-259 BK739P」）を、ダイコーターで膜厚 $5\mu\text{m}$ になるよう塗布した。この基板をホットプレートで $80^\circ\text{C}$ にて180秒間加熱し、レジストを仮硬化させた。

【黒色感光性樹脂組成物】

ノボラック樹脂	10重量%
ジアゾナフトキノンホルン酸エステル	1重量%
カーボンブラック	10重量%
ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート	79重量%

【0067】厚さ0.7mmのセラミックス製の不透明な光反射性基板を用意し、全面にITO電極を形成した。この基板に適合するような所望のサイズに、上記黒色感光性樹脂組成物を形成したフィルムを切断し、得られたフィルムを、該黒色感光性樹脂組成物層が基板側

【0059】次に、DEEP-UV露光装置を使用し、所定のパターンマスクを用いてプロキシミティ露光を行い、続いて無機アルカリ水溶液の現像液でスピン現像液を用いて現像し、さらに純水でリンス処理して現像液を完全に除去し、クリーンオープン中で、 $200^\circ\text{C}$ で30分間加熱して本硬化処理を行い、隔壁を兼ねたブラックマトリクスを得た。

【0060】得られた所定のパターンを有する隔壁を兼ねたブラックマトリクス上面に、ロールコートを用いて熱硬化性樹脂を塗布した。

【0061】次いで、ブラックマトリクスの開口部に、R、G、Bの二色性色素を含むインクをインクジェット法により付与した。インク付与後、基板を $150^\circ\text{C}$ のホットプレートで2分間加熱し、インク中の溶媒を蒸発させて二色性色素のみをブラックマトリクスの開口部に残した。

【0062】次いで、（株）アニミ工業製の液晶注入装置を、減圧チャンバー中で液晶の滴下及びセル組立が行えるように改造し、上記二色性色素を付与した基板を該減圧チャンバー中に置き、ディスプレイを用いたブラックマトリクスの開口部にホスト液晶（メルツ社製「ZLI-4792」）（ネマチック相モード）を滴下し、チャンバー内を $133\text{Pa}$ まで減圧して気泡を排出させた。

【0063】設法が完了してから、画素毎にTFTと画素電極を作り込んだアクティブマトリクス基板を、各画素電極が各セルに対応するように配置し、減圧チャンバーを減圧に戻してから取り出して、加熱炉を用いて $180^\circ\text{C}$ で30分間の加熱処理を行い、本発明の液晶素子を得た。

【0064】得られた液晶素子は、明るく、視野角の広い良好な表示素子であった。

【0065】（実施例2）厚さ $5\mu\text{m}$ のHDPFフィルムの両面に、シリコン型離型剤を、乾燥膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以下の膜厚となるように塗布した。該フィルムを良く乾燥後、フィルムの片面に下記組成の黒色の感光性樹脂組成物を、乾燥膜厚が $7\mu\text{m}$ となるように均一な厚さに塗布した。その後、該フィルムを $85^\circ\text{C}$ でプリベークした後、巻き取った。

【0066】

に積層されるように押しつけ、 $90^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱及び圧力をかけて基板上にラミネートした後、HDPFフィルム基材を剥ぎ取って、基板上に黒色感光性樹脂組成物層を転写した。

【0068】次いで、フォトマスクを介して $30\text{mJ}/\text{cm}^2$

$\text{cm}^2$  の露光量で紫外線を露光した後、通常の方法で現像及びリンスを行い、隔壁を兼ねたブラックマトリクスパターンを形成した。

【0069】ブラックマトリクスの開口部に、配向処理として、DMOAPによる垂直配向処理を施した。また、ブラックマトリクスの上面に熱硬化性樹脂をロールコートにより塗布した。

【0070】実施例1と同様に、インクジェット方式により、Y、C、Mの二色性色素を含むインクを付与し、溶剤を蒸発させた後、ホスト液晶を付与した。本実施例ではホスト液晶としてメルク社製「ZLI-4792」に「CB-15」を添加したものを用いた。引き続き実施例1と同様にしてアクティブマトリクス基板と貼り合わせて液晶素子を得た。

【0071】得られた液晶素子は明るく、視野角が広く、表示特性に優れた素子であった。

【0072】また、本実施例で用いたホスト液晶材料は、コレステリック相を示す誘電異性が正の液晶材料であり、分子配向方向により発色の異なる二色性色素と混合された液晶組成物として相転移型ゲストホスト表示モードで駆動され、一方の基板に不透明基板を用いて、影のない、輪郭の明瞭な表示を行う反射型の液晶素子が提供された。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、カラーフィルタを用いることなく、良好なカラー表示特

性を有する液晶素子が安価に提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶素子の一実施形態の断面模式図である。

【図2】本発明の液晶素子の製造方法の一実施形態の工程図である。

【図3】本発明の液晶素子の製造方法の一実施形態の工程図である。

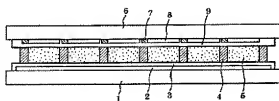
【図4】本発明の液晶素子のカラーパターンの一例を示す模式図である。

【図5】本発明の液晶素子の画面サイズの一例を示す模式図である。

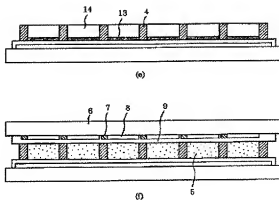
#### 【符号の説明】

- 1、6 基板
- 2 共通電極
- 3、9 配向膜
- 4 ブラックマトリクス
- 5 液晶組成物
- 7 アクティブ素子
- 8 画素電極
- 11 インクジェットヘッド
- 12 インク
- 13 二色性色素
- 14 ホスト液晶
- 15 セル

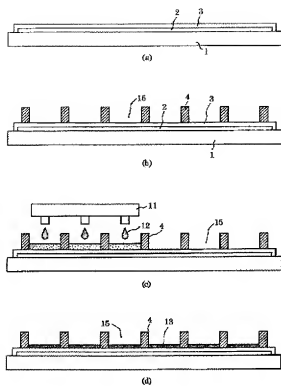
【図1】



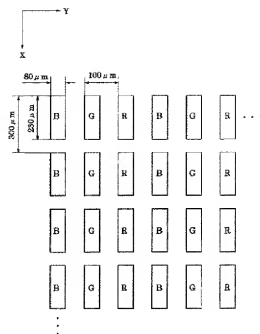
【図3】



【図 2】



【図 4】



【図 5】

